

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-190393

(43)Date of publication of application : 27.09.1985

(51)Int.Cl.

B41N 1/12

(21)Application number : 59-047705

(71)Applicant : DYNIC CORP  
DAINICHI SEIKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 13.03.1984

(72)Inventor : FUJII SADA0  
KURIYAMA KATSUMI  
FUKUDA TOSHIHIRO  
FUKUHARA HIROSUKE

## (54) PRINTING SHEET AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled sheet excellent in the flexibility, washing resistance and water resistance easily by forming a printing ink adsorbing layer using an oily water type polyurethane emulsion on a sheet-like substrate.

CONSTITUTION: (A) a hydrophobic polyurethane resin produced from a hydrophobic polyol and (B) a hydrophilic polyurethane dissolved and dispersed an organic solvent of methylethylketon having polyoxyethylene glycol as an emulsifying agent preferably at the ratio of 20W40wt% of the total are mixed at the ratio of A:B=90W99:10W1 and 50W500pts.wt. of water per 100pts.wt. of a solid component is added to the mixture to obtain an oily water type emulsion with the size A of preferably 0.1W5µm. Preferably, a polyester based woven cloth is coated with the emulsion at the thickness of 3W30µm or impregnated therewith at the rate of 5W2,000g/m<sup>2</sup> and then, dried preferably at 60W100° C and further at 100W150° C respectively for 1W3min to obtain the desired sheet.

EFFECT: Shorter process is possible as compared with the conventional wet method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-190393

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985) 9月27日

B 41 N 1/12

7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑯ 発明の名称 印刷用シートおよびその製造方法

⑰ 特 願 昭59-47705

⑱ 出 願 昭59(1984) 3月13日

⑲ 発 明 者	藤 井	貞 雄	京都市伏見町深草ススハキ町30
⑲ 発 明 者	栗 山	勝 美	越谷市下間久里473-3
⑲ 発 明 者	福 田	年 宏	滋賀県蒲生郡安土町下登浦6-90
⑲ 発 明 者	福 原	博 資	彦根市芹川町1448-3
⑲ 出 願 人	ダイニツク株式会社		京都市右京区西京極大門町26番地
⑲ 出 願 人	大日精化工業株式会社		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
⑲ 代 理 人	弁理士 長 沢	越男	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

印刷用シートおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) シート状基体および該基体の少なくとも一方の面を被覆している多孔質印刷インキ吸着層から成り、該インキ吸着層は油中水型ポリウレタン乳濁液から形成した多孔質ポリウレタン膜であることを特徴とする印刷用シート。
- (2) シート状基体はポリエステル系繊維から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の印刷用シート。
- (3) 油中水型ポリウレタン乳濁液は、微細に分散した疎水性ポリウレタンを含む有機溶剤分散液中に水を乳濁させて成る油中水型ポリウレタン乳濁液であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の印刷用シート。
- (4) シート状基体の少なくとも一方の面に、油中水型ポリウレタン乳濁液を塗布または含浸させる工程、および塗布層または含浸層から

有機溶剤、脱いて水を蒸発させる工程から成ることを特徴とするシート状基体の少なくとも一方の面に多孔質印刷インキ吸着層を有する印刷用シートの製造方法。

- (5) シート状基体はポリエステル系繊維から成ることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の印刷用シートの製造方法。
- (6) 油中水型ポリウレタン乳濁液は、微細に分散した疎水性ポリウレタンを含む有機溶剤分散液中に水を乳濁させて成る油中水型ポリウレタン乳濁液であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の印刷用シートの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は多孔質印刷インキ吸着層を有する印刷用シートおよびその製造方法に関し、更に詳しく云えば、表示用ラベル、屋外の広告用紙等、の如き柔軟性、耐洗たく性、耐水性等を特に必要とする印刷用シートを容易に提供することを目的とする。

(1)

—511—

(2)

特開昭60-190393(2)

従来、各種印刷用シートとしては、シートの諸体それぞれが印刷インキ吸着性を備えているもの、諸体とその表面に充填剤を主体とする印刷インキ吸着層を有するもの、基体上に合成樹脂多孔体から成る印刷インキ吸着層を有するもの、基体上に合成樹脂と充填剤とから成る多孔質印刷インキ吸着層を有するもの等が知られている。これらの印刷用シートが各種表示用ラベルや屋外で使用される広告用垂れ幕等として使用される場合は、特にすぐれた耐屈曲性、柔軟性、耐水性および耐洗たく性等が要求されるため、基体としては紙系基体よりも各種織布等が適当であり、そのためにポリエステルやポリアミド繊維から成る織布を基体として、例えばポリアミド樹脂やポリウレタン樹脂を他の添加剤とともに親水性有機溶剤に溶解して成る組成物を諸体表面に塗布し、次いで湿式方法で成膜してインキ吸着層を形成させた印刷用シートが開発されている。しかしながら、このような印刷用シートの場合は、その製造方法がいわゆる湿式成膜方法であるため、浸漬工程、洗浄工程、

溶剤回収工程、廃水処理工程等が必要であり、非常にコスト高であるという欠点があり、また製品の品質面においては、湿式方法に起因して諸体と吸着層との接着強度が不十分で耐屈曲性、耐洗たく性等に劣り、また吸着層の表面平滑性に欠け、印刷適性が不十分であり、またポリアミド樹脂を使用した場合は寸法安定性に問題があり、精密度が要求される多色オフセット印刷には使用できないという等々の欠点がある。

本発明等では上述の従来技術の欠点を解決べく鋭意研究の結果、特定のポリウレタン組成物を使用して印刷インキの吸着層を形成するときは上述の従来技術の製造方法上の欠点および品質上の欠点が同時に解決でき、しかもすぐれた物性の印刷用シートが得られることを知見して本発明を完成した。

すなわち、本発明は、シート状基体および該諸体の少なくとも一方の面を被覆している多孔質の印刷インキ吸着層から成り、該インキ吸着層が油中水型ポリウレタン乳濁液から形成した多孔質ポ

(3)

リウレタン層であることを特徴とする印刷用シートおよびその製造方法である。

本発明を詳細に説明すると、本発明において使用する基体シートとは、例えばポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、アクリル系繊維等の合成繊維や木綿、レーヨン等から成る織布、および絹物、不織布等であり、本発明においてはこれらの各種基体シートのうちでポリエステル系織布を採用するときは、後に形成する印刷インキ吸着層との接着強度がすぐれ、且つ寸法安定性にすぐれた製品が得られるという利点がある。

本発明の印刷用シートの吸着層を構成する多孔質ポリウレタン層は厚さが約 $3\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ でその層中にはサブミクロン～数ミクロンの多数の連続孔を有するものであつて、後述する如き使用するポリウレタン樹脂および吸着層の形成方法によつて、基体シートに密着していると同時に層自体の耐水性、耐洗たく性、柔軟性、耐屈曲性、インキの吸着固定性等にすぐれているものである。

次に本発明で使用する主として本発明を特徴づけ

(5)

—512—

(4)

るポリウレタン乳濁液およびその使用方法を説明すると、本発明で使用するポリウレタン乳濁液は、疎水性ポリウレタン樹脂(a)を水との相互溶解度に限界のある有機溶剤中に溶解および/または分散せしめたポリウレタン溶液中に過剰量の水を乳化分散せしめた乳濁液である。上記の疎水性ポリウレタン(a)それ自体は概念的には公知の材料であり、疎水性ポリオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるものであつて、疎水性ポリオールとしては、例えば、末端基が水酸基であり、分子量が300～4000のポリエチレンアジペート、ポリエチレンプロピレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ- $\alpha$ -カプロラクトンジオール、グリヘキサメチレンアジペート、カーボネートポリオール、ポリプロピレングリコール等があり、有機ジイソシ

(6)

## 特開昭60-180393(3)

アネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、(MDI)、水添加MDI、イソホロンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等があり、酸伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、イソホロンジアミン、m-キシリレンジアミン、ヒドrazin、水等がある。

以上の如き疎水性ポリウレタンは本発明においていずれも使用し得るものであり、次の如き水との相互溶解度に限界を有する有機溶剤中に溶解および/または分散させて使用する。

(7)

い。

以上の如き疎水性ポリウレタン(a)の溶液または分散液として本発明において特に好ましいものは、疎水性ポリウレタン(a)を實質的に溶解せず、水との相互溶解度に限界があり、且つ好ましくは常圧で120℃以下の沸点を有する前記の有機溶剤中で前記のウレタン原料の三成分を反応させることにより得られる疎水性ポリウレタンの分散液であり、該分散液は疎水性ポリウレタンが約0.1〜5μmのサイズで有機溶剤中に均一微細に分散しており、油中水型の乳濁液とした場合にすぐれた分散安定性を有し、その結果本発明の効果が特に顕著となるのである。

本発明で使用するポリウレタン乳濁液は上記の混合分散液を強力に攪拌しつつ、この中に飽和量以下の水、例えば、混合分散液中の固形分100重量部あたり約50〜500重量部の水を添加することにより得られる。この水の乳化に際しては従来公知のノニオン系の油中水型の乳化剤を適量使用することができるが、このような従来公知の乳

(8)

有機溶剤として好ましいものは、常圧で120℃以下の沸点を有するもの、例えば、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等であり、また、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、メチルセロソルフ、ブチルセロソルフ、セロソルフアセテート等も使用できる。これらの有機溶剤中で水との相互溶解度に限界のないもの、あるいは全く溶解しないものは、他の溶剤との混合物とし、水との相互溶解度に限界をもたせて使用する。以上の溶剤は勿論混合溶剤としても使用することができる。

前記の疎水性ポリウレタン樹脂は上記の有機溶剤中にその固形分が約5〜60重量%となる量で溶解および/または分散させて使用するのが好まし

(9)

化剤は後に形成されるインキ吸着層の耐水性をある程度低下させる可能性があるために過剰量で使用するべきではない。本発明者の詳細な研究によれば、このような従来慣用の乳化剤に代えて特定の親水性ポリウレタン(b)を乳化剤として採用するときは、後に形成されるインキ吸着層の耐水性、耐洗たく性その他の諸物性を何ら害することなく乳濁液の長期分散安定性を保証し、従つてすぐれた均一微細な連続乳濁液を有する吸着層を与える乳濁液となることを知見した。このような特定の親水性ポリウレタン(b)は、該ポリウレタンの全量の約20〜40重量%のポリオキシエチレン基を含有し、有機溶剤に溶解するものであつてもよい。このようなポリウレタン(b)は、前記の疎水性ポリオールの一部をポリエチレングリコールあるいはその同効物で置換する外は前記ポリウレタン(a)と同様の方法で調製し、有機溶剤の溶液とするのが好ましい。また前記ポリウレタン(a)とは異なる方法で製造したものでも同効であるが、経済的には前者の方法が有利である。

(10)

特開昭80-190393(4)

上記のポリウレタン(a)は有機溶剤の溶液として、あるいは単独で前記ポリウレタン分散液に、a : b = 約90 ~ 99 : 約10 ~ 1の重量比(固形分)で混合するのが好ましい。

以上の如くして得られた乳濁液は、乳白色のクリーム状の流動体であり、そのまま数ヶ月間放置しても安定な状態を保持している。このような乳濁液は必要に応じて各種の添加剤、例えば着色剤、架橋剤、安定剤、充填剤等公知の添加剤を任意に添加することができる。

本発明方法では上記の乳濁液を前記の基体シート、好ましくはポリエステル織布の一方の表面あるいは両表面に適用し、吸着層を形成するものであり、上記乳濁液の適用方法は、例えば、コーティング法、浸漬法、これらの組合せ方法等いずれの公知の方法でもよく、その塗布および/または含浸量は約5 ~ 2000g(固形分)/㎡の如く、その目的に応じて広い範囲で変化させることができる。

本発明方法における乾燥工程は非常に短時間で、

(11)

インキの吸着固定性、耐水性、耐洗たく性、柔軟性、耐屈曲性を有し、各種表示ラベルや屋外用印刷シートとして有用である。また本発明方法では吸着層の形成は乳濁液の塗布および乾燥のみであり、従来方法に比して極めて簡略化され非常に経済的である。また塗度は乾式塗布方法であるので、従来の湿式塗布に起因する塗着強度の低下という問題が解決され、更に湿式方法では問題の多かったポリエステル系基体が自由に使用できる結果、すぐれた印刷適性ととともに寸法安定性にすぐれた印刷用シートが提供されるものである。

次に実施例によつて本発明を具体的に説明するが、以下部または多とあるのは、いずれも重量基準である。

まず、疎水性ポリウレタン分散液、A、B、および親水性ポリウレタン溶液Cを次のようにして得た。

#### 1. 疎水性ポリウレタン分散液Aの製造

ポリテトラメチレングリコール(平均分子量約1,000、水酸基価112)1,000部、エチレングリコ

且つ煩雑な処理を必要とせずに完了することができ、本発明方法における如き乾式法ではこの乾燥方法が生産性の律速段階である点からして、このような短時間の乾燥は従来方法に比して極めて有利な効果である。すなわち、塗布および/または含浸した基体は、約90 ~ 100℃で約1 ~ 3分間乾燥して有機溶剤を除去し次いで約100 ~ 150℃で約1 ~ 3分間乾燥処理して水分を除去するのみで目的とする本発明の印刷用シートが得られる。このような短時間での乾燥処理が実現されるのは、本発明で被覆形成剤として使用する疎水性ポリウレタン(a)が、全ポリウレタン中の90重量%以上を占め、且つ最初から最後まで微粒子として存在するため、少量の界面活性剤(ポリウレタンb)で水とともに安定に分散乳化しており、乾燥時には有機溶剤の蒸発により速やかに且つ容易に水と接触しゲル化が生じるためであると考えられる。

以上の如き本発明により得られた印刷用シートは非常に微細な孔隙を有し、各種物性にすぐれ、特に従来技術では達成し得ない程のすぐれた印刷

(12)

ール83部、ジフェニルメタンジイソシアネート625gをメチルエチルケトン1,500部中に加え、60℃で8時間反応後、更に2,500部のメチルエチルケトンを加え、常温まで撹拌しながら冷却し、固形分30%の乳白色の疎水性ポリウレタン分散液Aを得た。

#### 2. 疎水性ポリウレタン分散液Bの製造

1,4-ブタンエチレンアジベート(平均分子量約1,000、水酸基価112)1,000部、1,4-ブタンジオール144部メチルエチルケトン1,144部およびジフェニルメタンジイソシアネート650部を70℃で8時間反応後、更に3,042部のメチルエチルケトンを加えて均一化し撹拌しながら常温まで冷却し、固形分30%の乳白色の疎水性ポリウレタン分散液Bを得た。

#### 3. 親水性ポリウレタン溶液Cの製造

ポリプロピレングリコール(平均分子量約2,000水酸基価59)4,000部とジフェニルメタンジイソシアネート750部とを80℃で3時間反応させた後、メチルエチルケトン2,000部を添加して反応系を

(13)

—514—

(14)

## 特開2005-190383(5)

充分に均一化し、その中にポリエレングリコール（分子量約1,000、水酸基価112）2,000部を加え、75℃にて5時間反応させ、更に2,500部のメチルエテルケトンを追加し、均一に撹拌し、固形分60%、ポリエレングリコール含有量約29.5%の親水性ポリウレタン溶液Cを得た。

このようにして得られた疎水性ポリウレタン分散液A、B、およびポリウレタン溶液Cと、有機溶剤および水をかきミキサーで撹拌し油中水型ポリウレタン乳濁液D、およびEを調整した。

この油中水型ポリウレタン乳濁液DおよびEの組成は次の通りである。

## 油中水型ポリウレタン乳濁液Dの組成

疎水性ポリウレタン分散液A	100部
親水性ポリウレタン溶液C	4部
メチルエテルケトン	20部
トルエン	20部
水	80部

## 油中水型ポリウレタン乳濁液Eの組成

疎水性ポリウレタン分散液B	100部
---------------	------

(5)

とほとんど変わらないぐらいのソフトな風合を有し、多孔層と基体であるタフタとの接着も強固であり、かつ印刷、印字適性も良好なものであつた。

## 実施例 2

経が50デニール、緯が70デニールのポリエステル織物製のタフタの片面に、

油中水型ポリウレタン乳濁液D	100重量部
M B K	18重量部
トルエン	18重量部
イソシアネート系縮合剤	2重量部
(大日精化工業株式会社製)	
炭酸カルシウム粉末	15重量部
水	60重量部

からなる配合組成物をウェット重量25g/㎡になるように塗布し、次いで90℃で20秒、120℃で1分間加熱乾燥して印刷用シートを得た。この印刷用シートは前記実施例1で得られた印刷用シートよりも、さらに風合がソフトでドレープ性があり、多孔層と基体であるタフタとの接着性も強固であり、かつ、印刷適性、印字適性も良好なものであつた。

(7)

親水性ポリウレタン溶液C	3部
メチルエテルケトン	20部
キシロール	20部
水	75部

## 実施例 1

経、緯共に75デニールのポリエステル織物製のタフタの片面に、

油中水型ポリウレタン乳濁液D	100重量部
M B K	18重量部
トルエン	18重量部
イソシアネート系縮合剤	2重量部
(大日精化工業株式会社製)	
水	60重量部

からなる配合組成物をウェット重量35g/㎡になるようにドクターナイフで塗布し、次いで90℃で30秒、120℃で1分間加熱乾燥させることによつてポリエステル織物製のタフタの塗布面に、表面開口の経が約1〜8ミクロンの多孔層が設けられた印刷用シートを得た。

このシートは塗布前のポリエステル織物製のタフタ

(8)

であつた。

特許出願人ダイニック株式会社ほか1名

代理人弁理士 長 瀬 勉 男



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**